

# Zur Kenntnis der Folgereaktionen

Nr. 4

## Das Konstantenverhältnis bei der sauren Verseifung der Oxal- und Malonsäureester

Von

Anton Skrabal und Danica Mrazek

Aus dem Chemischen Institut der k. k. Karl-Franzens-Universität zu Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Juni 1918)

In der zweiten Mitteilung<sup>1</sup> wurde die saure Verseifung des Oxalsäuremethylesters durch Bestimmung des Säuretitors messend verfolgt und gezeigt, daß für diesen Ester das Konstantenverhältnis 2:1 zurecht besteht, daß aber die einfachen Beziehungen durch Nebenvorgänge getrübt werden. Solche Nebenvorgänge sind die autokatalytische Beschleunigung der Reaktion durch die sich bildende Oxalsäure und Estersäure und die Bremsung der Reaktion gegen Ende durch die Gegenwirkung. Diese beiden Umstände lassen sich in ihrem Einfluß auf das Rechenergebnis vollkommen ausschalten, wenn zwei voneinander unabhängige Konzentrationen durch Analyse ermittelt werden, weil die beiden variablen Konzentrationen und die aus ihnen berechneten Geschwindigkeitskonstanten durch die Nebenvorgänge in gleicher Weise beeinflußt werden. Die einwandfreie Feststellung des Verhältnisses der Geschwindigkeiten der beiden Verseifungsstufen ist aber gerade bei der Oxalsäure von besonderem theoretischen Inter-

<sup>1</sup> A. Skrabal, Monatsh. f. Ch., 38 (1917), 29.

esse, worauf in einer besonderen Arbeit zurückgekommen werden wird. Bei dieser Gelegenheit wurde auch die saure Verseifung des Malonsäureesters, über welche Reaktion im Schrifttum kaum Angaben vorliegen, kinetisch gemessen.

Wir hatten anfangs die Absicht, als zweite variable Konzentration neben dem Säuretiter die der Oxalsäure nach der in der eben erwähnten Arbeit dargelegten Methode zu ermitteln. Bei der Durchführung der letzteren stießen wir auf Schwierigkeiten, die darin gelegen sind, daß das Calciumoxalat in der Kälte — wegen der weitergehenden Verseifung darf nicht erhitzt werden — in schwerfiltrierbarer, feinkörniger Form ausfällt, und daß es überdies in der zur Anwendung gebrachten Lösung von Ammonsalzen und Acetaten merklich löslich ist. Als analytisches Ergebnis unserer Versuche konnten wir feststellen, daß die Bestimmung des Kalks durch Fällung mit überschüssigem Oxalat, wie ja bekannt, keine wesentlichen Schwierigkeiten bereitet, daß aber die umgekehrte Fällung der Oxalsäure mit überschüssigem Calciumsalz mit Fehlern behaftet ist. Glücklicherweise wiesen uns die in der dritten Mitteilung<sup>1</sup> gemachten Erfahrungen einen anderen Weg, der es ermöglichte, in dem gegebenen Reaktionsgemisch die Bestimmung des Neutralesters vorzunehmen. Versetzt man nämlich die neutralisierte Lösung von Mineralsäure, Neutralester, Estersäure und Oxalsäure mit Jodid-Jodat, so tritt eine langsame Jodausscheidung ein, die ihr praktisches Ende findet, wenn auf 1 Mol Dimethyloxalat 1 Atom Jod ausgeschieden ist. Diese Methode fußt also darauf, daß der Neutralester entsprechend dem Konstantenverhältnis bei der alkalischen Verseifung in der Jodid-Jodatlösung sehr viel rascher (alkalisch) verseift als die Estersäure und gestattet es, den Neutralester auf jodometrischem Wege zu bestimmen.

Das Analysenverfahren bestand demnach darin, daß 100 *cm*<sup>3</sup> des Reaktionsgemisches mit Ammoniak und Alizarin<sup>2</sup>

<sup>1</sup> A. Skrabal, Monatsh. f. Ch., 38 (1917), 159.

<sup>2</sup> A. Kailan, Zeitschr. f. physik. Chemie, 85 (1913), 706, hat für dieselbe Titration Rosolsäure benutzt. Wir haben auch diesen Indikator geprüft, aber den Alizarinumschlag schärfer befunden.

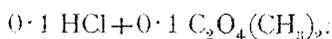
als Indikator austitriert wurden (Alizarintiter  $T_a$ ), worauf 4·4 g Jodkalium und 10  $cm^3$  einer Jodatlösung, enthaltend 0·72 g  $KJO_3$ , hinzugesetzt und nach dreitägigem Stehenlassen im Dunkeln das gebildete Jod titriert (Jodtiter  $T_j$ ) wurde. Diese Konzentrationen und die Wartezeit sind derart bemessen, daß nach dem Ergebnis der kinetischen Messungen in der dritten Mitteilung die Reaktion zwischen Neutralester und Jodid-Jodat so gut wie zu Ende sein muß.

Wir lassen nunmehr die Versuche folgen, bei deren Durchführung — und dasselbe gilt auch für die Versuche der folgenden Arbeiten — mannigfache äußere Schwierigkeiten zu überwinden und Störungen in den Kauf zu nehmen waren. Sie hatten ihre Ursache in der durch den Krieg bedingten, abwechselnd oder gleichzeitig herrschenden Not an Beheizungskohle, Leuchtgas, Leitungswasser und den erforderlichen Chemikalien, vor allem Methylalkohol, der immer wieder zurückgewonnen werden mußte, wenn unsere Arbeit nicht an Materialmangel hätte scheitern sollen.

### Die Verseifung von Dimethyloxalat.

Die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches ist in Grammformelgewichten pro Liter, die Zeit  $t$  in Minuten angegeben. Der azidimetrische Titer ist in Grammäquivalenten (Äqualen) angeführt. Aus ihm wurde die Konstante erster Ordnung  $k_{ac}$  berechnet, die für das Konstantenverhältnis 2:1 und bei von Störungen freiem Reaktionsverlauf konstant sein muß. Der Jodtiter ist entweder in Kubikzentimetern Thiosulfatlösung (ungefähr zehntelnormal) pro 100  $cm^3$  des Reaktionsgemisches angegeben oder auf Literäqualen umgerechnet ( $T_j$ ), in welchem Fall er die Konzentration des Neutralesters ausdrückt. Aus beiden Zahlenreihen berechnet sich dasselbe  $k_u$  erster Ordnung, das ja von der Wahl der Konzentrationseinheit unabhängig ist, und das die Geschwindigkeit bedeutet, mit welcher der Neutralester nach der ersten Stufe verseift. Alle Messungen wurden bei 25° angestellt.

## I. Versuch.

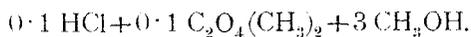


$t$	$T_d$	$\text{cm}^3 \text{ Thios.}$	$10^4 k_{ac}$	$10^4 k_n$	$\frac{k_n}{k_{ac}}$
0	0.1162	92.23	—	—	—
130	0.1326	72.07	9.6	19.0	2.0
200	0.1431	62.53	9.3	20.2	2.2
500	0.1837	34.45	9.9	19.9	2.0
640	0.1982	27.31	9.6	16.6	1.7
1470	0.2536	6.65	9.3	16.7	1.8
2004	0.2700	2.37	8.2	19.3	2.3

Die beiden Koeffizienten  $k_{ac}$  und  $k_n$  werden durch die freiwerdende Säure stets und — wie in der folgenden Arbeit gezeigt werden wird — auch durch die Gegenwirkung dann in gleicher Weise beeinflusst, wenn auch für die Gegenreaktion das Konstantenverhältnis 2:1 zurecht besteht. Wenn also das erste der beiden Alkyle doppelt so rasch verseift als das zweite, so muß der Quotient aus  $k_n$  und  $k_{ac}$  konstant gleich 2 sein. Tatsächlich schwankt dieser Quotient innerhalb der Versuchsfehler der Titrationsen um den Wert 2 als Mittelwert.

Die mit Thiosulfat austitrierten Proben zeigten nach längerem Stehen Nachjodung, die nach einigen Tagen sehr beträchtlich war und offenbar auf die langsame Wechselwirkung zwischen Jodat und dem bei der Titration entstandenen Tetrathionat zurückzuführen ist.

## 2. Versuch.



$t$	$T_d$	$T_i$	$10^4 k_{ac}$	$10^4 k_n$	$\frac{k_n}{k_{ac}}$
0	0.1047	0.09872	—	—	—
60	0.1146	0.08917	8.7	16.9	1.9
154	0.1286	0.07599	8.4	17.0	2.0
314	0.1550	0.05905	8.3	15.7	1.9
554	0.1758	0.04089	7.8	15.3	1.9
1394	0.2315	0.01240	6.8	14.2	2.1
1954	0.2484	0.00629	5.1	12.3	2.4
2884	0.2602	0.00374	2.8	5.6	2.0

Dieser Versuch zeigt den Einfluß eines Alkoholzusatzes. Er äußert sich nach zwei Richtungen: einmal darin, daß er nach dem Massenwirkungsgesetz die Gegenwirkung früher in Erscheinung treten läßt — das bewirkt ein stärkeres Abfallen der Konstanten gegen Ende der Reaktion — andererseits verzögert der Alkohol die Verseifung,<sup>1</sup> indem schon zu Beginn der Reaktion, wo die Gegenwirkung noch unmerklich ist, die Konstanten kleiner sind als in Versuch 1. Beide Einflüsse verändern  $k_{ac}$  und  $k_n$  in demselben Ausmaß und daher ist ihr Quotient abermals gleich 2.

Durch diese Versuche ist mit Sicherheit dargetan, daß im Oxalsäureester das erste Alkyl doppelt so rasch abgespalten wird als das zweite.

Eine etwaige Abweichung von diesem einfachen Konstantenverhältnis kann nur so gering sein, daß sie innerhalb der Fehler der benutzten Analysenmethode fällt.

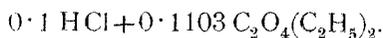
### Die Verseifung von Diäthylloxalat.

Die Bestimmung des Neutralessters mit Jodid-Jodat ist hier nicht durchführbar, weil dieser Ester, wie der eine von uns gezeigt hat,<sup>2</sup> mit Trijodkalium eine schwerlösliche Doppelverbindung liefert. Es ließe sich zwar auf Grund dieser Tatsache eine andere Analysenmethode zur Bestimmung von Diäthylloxalat ausarbeiten und anwenden, doch haben wir hiervon Abstand genommen, weil das Konstantenverhältnis 2:1 für den Äthylester aus der Analogie mit dem Methylester hervorgeht und sich überdies auch aus der annähernden Konstanz von  $k_{ac}$  zur Genüge erweist. Der folgende Versuch, bei welchem der Reaktionsfortschritt aus dem Alizarintiter allein ermittelt wurde, wurde in der Absicht angestellt, die beiden Ester bezüglich ihrer Verseifungsgeschwindigkeit vergleichen zu können.

<sup>1</sup> In den Verseifungskonstanten steckt die Wasserkonzentration. Da letztere durch den Alkoholzusatz verringert wird, muß die Verseifungskonstante kleiner werden. Nebenher kann auch Mediumkatalyse vorliegen.

<sup>2</sup> A. Skrabal, Ber. d. Deutschen ch. Ges., 50 (1917), 581. Eine Fortsetzung dieser Untersuchungen wird demnächst erscheinen.

## 3. Versuch.



<i>t</i>	<i>T<sub>a</sub></i>	$10^4 k_{de}$
0	0·1143	—
61	0·1208	5·2
196	0·1343	5·2
457	0·1615	6·0
1788	0·2568	6·9
2872	0·2906	6·9
4353	0·3077	5·7

Der nach den Äquivalenten berechnete Koeffizient ist ungefähr konstant und läßt sehr deutlich die durch die freier werdende Säure bedingte Beschleunigung der Verseifung erkennen, die erst gegen Schluß der Reaktion durch die Gegenwirkung überkompensiert wird. Vergleicht man die von Störungen freien Anfangswerte von Versuch 1 und 3, so ergibt sich, daß der Methylester  $9\cdot6 : 5\cdot2 = 1\cdot8$ -mal, also nicht ganz doppelt so rasch verseift als der Äthylester.

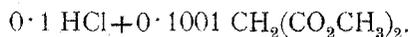
## Die Verseifung von Dimethylmalonat.

Die Ermittlung des Säuretitors *T* wurde mit Zehntelnormalbaryt und Phenolphthalein als Indikator vorgenommen. Weil der Malonester bei der Alkalinität, bei welcher dieser Indikator anspricht, schon ziemlich rasch nach der ersten Stufe alkalisch verseift, ist der Endpunkt der Titration zwar kurz, aber genügend anhaltend, um eine genaue Säuretitration zu ermöglichen. Es ist nur durch langsames und unter Umschwenken durchzuführendes Zufließenlassen des Baryts dafür zu sorgen, daß in der zu titrierenden Lösung keine örtliche Anhäufung der Lauge stattfindet. Nach den Erfahrungen, die bei der sauren Verseifung des Kaliummethyl-oxalats gemacht wurden, war die Durchführbarkeit der Titration vorauszusehen, weil der Malonester nach der ersten und der Oxalester nach der zweiten Stufe ungefähr gleich rasch alkalisch verseifen.

Die angewandten Ester waren Kahlbaum'sche Präparate, die durch gebrochene Destillation noch gereinigt wurden.

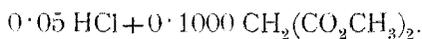
Bei den Versuchen wurden zu einer Analyse  $25\text{ cm}^3$  des Reaktionsgemisches verwendet.

## 4. Versuch.



$t_2 - t_1$	$T$	$(a-x-y)_{ae}$	$10^4 k_{ae}$
—	0.1027	0.1975	—
1396	0.1301	0.1701	1.07
1494	0.1546	0.1456	1.04
1330	0.1738	0.1264	1.06
1755	0.1952	0.1050	1.05
1130	0.2071	0.0931	1.06
1420	0.2203	0.0799	1.08
3243	0.2434	0.0568	1.05
1433	0.2512	0.0490	1.03
—	0.2592	0.0410	—
2535	0.2685	0.0317	1.02
3044	0.2760	0.0242	(0.89)
4216	0.2826	0.0176	(0.76)
4386	0.2870	0.0132	(0.65)
			1.05

## 5. Versuch.



$t_2 - t_1$	$T$	$(a-x-y)_{ae}$	$10^4 k_{ae}$
—	0.0512	0.1988	—
1371	0.0647	0.1851	0.52
1757	0.0825	0.1675	0.57
1154	0.0909	0.1591	0.45
1438	0.1027	0.1473	0.54
2853	0.1237	0.1263	0.54
2878	0.1427	0.1073	0.57
—	0.1485	0.1015	—
3942	0.1684	0.0816	0.55
2900	0.1806	0.0694	0.56
4395	0.1952	0.0548	0.54
5678	0.2096	0.0404	0.53
			0.54

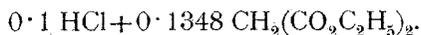
Wie ersichtlich, mußten die Messungen gelegentlich unterbrochen und nach Aufhebung der Gassperre — der Thermostat war mit Leuchtgas geheizt — wieder fortgesetzt werden. Die Konstanz von  $k_{ac}$  ist eine ganz ausgezeichnete, woraus sich für die Verseifung das Konstantenverhältnis 2:1 ergibt. Eine Anfangsbeschleunigung ist entsprechend der geringen Stärke der Malonsäure und ihrer Estersäure nicht wahrzunehmen. Die Reaktion des Versuches 4, die weiter verfolgt wurde als die des Versuches 5, zeigt gegen Ende eine merkliche Hemmung, die auf die Gegenwirkung zurückzuführen ist. Bei Berechnung des Mittelwertes von  $k_{ac}$  des Versuches 4 wurden daher die letzten Werte weggelassen.

Die Mittelwerte von  $k_{ac}$  der Versuche 4 und 5 zeigen deutlich die Proportionalität der Verseifungsgeschwindigkeit mit der Konzentration der Katalysatorsäure, beziehungsweise der Wasserstoffionkonzentration.

### Die Verseifung von Diäthylmalonat.

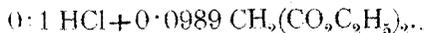
Die Untersuchungen wurden auf die gleiche Weise wie bei dem Malonsäuremethylester vorgenommen.

#### 6. Versuch.



$t_2 - t_1$	$T$	$(a-x-y)_{ac}$	$10^4 k_{ac}$
—	0.1013	0.2682	—
272	0.1085	0.2610	1.00
1195	0.1379	0.2316	1.00
1359	0.1677	0.2018	1.01
1754	0.2011	0.1684	1.03
1104	0.2196	0.1499	1.05
1458	0.2409	0.1286	1.05
2923	0.2748	0.0947	1.05
—	0.3068	0.0628	—
2626	0.3207	0.0488	(0.96)
2911	0.3321	0.0374	(0.91)
4268	0.3429	0.0266	(0.80)
			1.03

## 7. Versuch.



$t_2 - t_1$	$T$	$(a-x-y)ac$	$10^4 k_{ac}$
—	0.1016	0.1962	—
1315	0.1259	0.1720	1.00
—	0.1460	0.1518	—
2493	0.1805	0.1173	1.02
1397	0.1966	0.1012	1.06
2940	0.2242	0.0736	1.08
2024	0.2440	0.0538	1.07
			1.05

Es sind dieselben Wahrnehmungen zu machen wie beim Malonsäuremethylester und daher sind auch die gleichen Schlußfolgerungen zu ziehen. Die Übereinstimmung des Mittels von  $k_{ac}$  bei beiden Versuchen beweist die gute Reproduzierbarkeit. Ein Vergleich der Versuche mit dem Versuch 4, dessen Lösung gleich viel Katalysatorsäure enthält, lehrt, daß die Geschwindigkeit der Verseifung des Äthylesters nicht merklich verschieden ist von der des Methyl-esters.

**Zusammenfassung.**

Bei der sauren Verseifung eines Dicarbonsäureesters zeigt bekanntlich der nach Äquivalenten berechnete Koeffizient erster Ordnung Konstanz, sowie das Verhältnis der Stufenverseifung 2:1 ist. Infolge von Nebenumständen ist die Konstanz des derart berechneten Koeffizienten beim Oxalsäureester nur eine beiläufige. Um auch bei diesem Ester das Konstantenverhältnis einwandfrei nachzuweisen, wurde neben dem Säuretiter auch der Neutralester, und zwar nach einer jodometrischen Methode bestimmt und aus beiden laufenden Konzentrationen das Konstantenverhältnis berechnet und zu 2:1 befunden.

Der Methylester der Oxalsäure verseift ungefähr doppelt so rasch als der Äthylester.

Ferner wurde gezeigt, daß auch für die saure Verseifung der Malonsäureester das Konstantenverhältnis 2:1 gilt und daß der Methylester und der Äthylester ungefähr gleich rasch verseifen,